

Family list

13 family members for: JP8069968

Derived from 9 applications

- 1 MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE**
Inventor: OTANI HISASHI; FUKUNAGA KENJI; (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB
EC: H01L21/20D2; H01L21/336D2B **IPC:** H01L21/02; H01L21/20; H01L21/268 (+1)
Publication info: JP3621151B2 B2 - 2005-02-16
JP8069968 A - 1996-03-12
- 2 METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**
Inventor: OTANI HISASHI; FUKUNAGA KENJI; (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB
EC: **IPC:** H01L21/20; H01L21/322; H01L21/336 (+)
Publication info: JP3973960B2 B2 - 2007-09-12
JP2002373860 A - 2002-12-26
- 3 METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**
Inventor: OHTANI HISASHI (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB KK (JP)
EC: H01L21/20D2; H01L21/336D2B **IPC:** H01L21/02; H01L21/20; H01L21/268 (+1)
Publication info: KR100259665B B1 - 2000-06-15
- 4 Process for fabricating semiconductor device**
Inventor: OHTANI HISASHI (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (JP)
EC: H01L21/20D2; H01L21/336D2B **IPC:** H01L21/02; H01L21/20; H01L21/268 (+9)
Publication info: US5854096 A - 1998-12-29
- 5 Process for fabricating semiconductor device**
Inventor: OHTANI HISASHI (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (US)
EC: H01L21/20D2; H01L21/336D2B **IPC:** H01L21/20; H01L21/336; H01L21/02 (+1)
Publication info: US6184068 B1 - 2001-02-06
- 6 Process for fabricating semiconductor device**
Inventor: OHTANI HISASHI (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (US)
EC: H01L21/20D2; H01L21/336D2B **IPC:** H01L21/20; H01L21/336; H01L21/02 (+2)
Publication info: US6326248 B1 - 2001-12-04
- 7 Process for fabricating semiconductor device**
Inventor: OHTANI HISASHI (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); (+1) **Applicant:**
EC: H01L21/20D2; H01L21/336D2B **IPC:** H01L21/20; H01L21/336; H01L21/02 (+1)
Publication info: US6589824 B2 - 2003-07-08
US2002055208 A1 - 2002-05-09
- 8 Process for fabricating semiconductor device**
Inventor: OHTANI HISASHI (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (JP)
EC: H01L21/20D2; H01L21/336D2B **IPC:** H01L21/20; H01L21/336; H01L21/02 (+2)
Publication info: US6919237 B2 - 2005-07-19
US2004005742 A1 - 2004-01-08
- 9 Process for fabricating semiconductor device**
Inventor: OHTANI HISASHI (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); (+1) **Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (JP)
EC: H01L21/20D; H01L21/20D2; (+1) **IPC:** H01L21/20; H01L21/336; H01L21/36 (+2)
Publication info: US2005239240 A1 - 2005-10-27

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE

Patent number: JP8069968

Publication date: 1996-03-12

Inventor: OTANI HISASHI; FUKUNAGA KENJI; MIYANAGA SHOJI

Applicant: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

Classification:

- international: H01L21/02; H01L21/20; H01L21/268; H01L21/324; H01L21/336; H01L27/12; H01L29/786; H01L21/02; H01L27/12; H01L29/66; (IPC1-7): H01L21/20; H01L21/268; H01L21/324; H01L21/336; H01L27/12; H01L29/786

- european: H01L21/20D2; H01L21/336D2B

Application number: JP19950128921 19950428

Priority number(s): JP19950128921 19950428; JP19940145575 19940602; JP19940165930 19940623

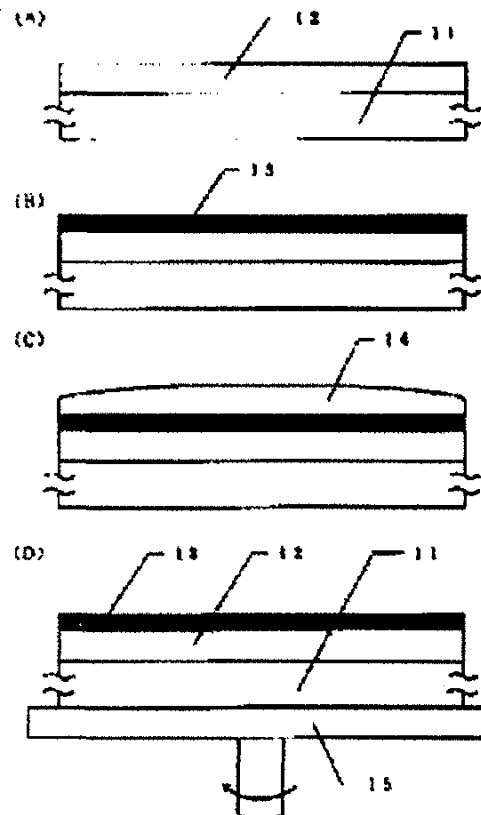
Also published as:

US5854096 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP8069968

PURPOSE: To minimize the quantity of catalyst element while increasing the productivity and crystallizability by a method wherein an amorphous silicon film whereeto a metallic element assisting the crystallization is added is heat-treated to form a crystalline silicon film, after irradiation with laser beams or intensive light, to be heat-treated again. **CONSTITUTION:** An amorphous silicon film 12 is formed on a glass substrate 11. Next, the whole body is processed with fluoric acid to remove pollution and a natural oxide film to form an oxide film 13 by irradiation with UV rays in oxygen atmosphere. Next, nickel added acetate solution 14 is dripped on the surface of the oxide film 13 on the amorphous silicon film 12. Next, the whole body is heat-treated in nitrogen atmosphere so as to form the crystalline silicon thin film 12 on the glass substrate 11. Next, this crystalline silicon film 12 is irradiated with KrF excimer laser in nitrogen atmosphere so as to further improve the crystallizability of the silicon film 12. Later, the whole body is heat-treated again to obviate the defects in the silicon film 12.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-69968

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01L 21/20

21/268

Z

21/324

Z

27/12

R

9056-4M

H01L 29/78

627

G

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全21頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-128921

(22) 出願日 平成7年(1995)4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平6-145575

(32) 優先日 平6(1994)6月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-165930

(32) 優先日 平6(1994)6月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 大谷 久

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 福永 健司

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 宮永 昭治

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

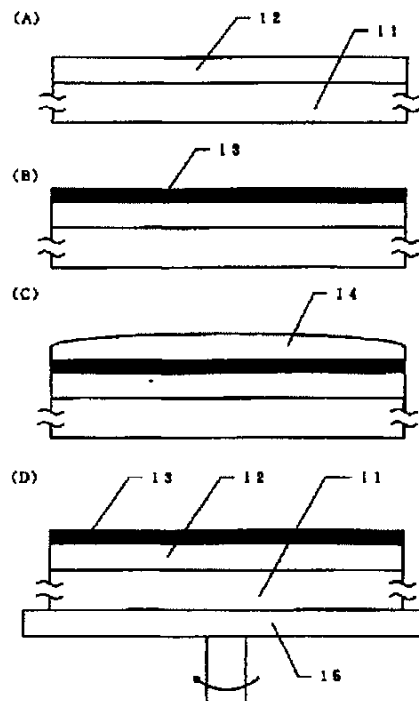
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体装置の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550℃程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、加熱処理とレーザー光の照射を併用する。

【構成】 ガラス基板11上に形成された非晶質珪素膜12上に極薄の酸化膜13を形成し、ニッケル等の触媒元素を10~200ppm(要調整)添加した酢酸塩溶液等の水溶液14を滴下する。この状態で所定の時間保持し、スピナー15を用いてスピンドライを行なう。そして、550℃、4時間の加熱処理を行ない、さらにレーザー光を照射することによって、結晶性珪素膜を得る。そしてさらに550℃、4時間の加熱処理を施すことにより、欠陥密度の小さい結晶性珪素膜を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶化を助長する金属元素を非晶質珪素膜に導入する工程と、加熱処理を施し前記非晶質珪素膜を結晶性珪素膜とする工程と、前記結晶性珪素膜に対してレーザー光または強光を照射する工程と、前記レーザー光または強光が照射された結晶性珪素膜に対して加熱処理を施す工程と、を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項2】 請求項1において、金属元素として、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Auから選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項3】 請求項1において、金属元素として、侵入型の原子を用いることを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 請求項1において、膜中における金属元素の濃度が、 1×10^{14} atoms/cm² ~ 1×10^{17} atoms/cm²であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項5】 非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、レーザー光または強光を照射することにより結晶性を助長する工程と、前記結晶性が助長された珪素膜に対して加熱処理を施す工程と、を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項6】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体を溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理し結晶化させる工程と、該工程の後にレーザー光または強光を照射し、前記珪素膜の結晶性を助長する工程と、前記結晶性が助長された珪素膜に対して加熱処理を施す工程と、を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項7】 請求項5または請求項6において、金属元素として、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Auから選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項8】 請求項5または請求項6において、金属元素として侵入型の原子を用いることを特徴とする

半導体装置の作製方法。

【請求項9】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理し結晶化させる工程と、該工程の後にレーザー光または強光を照射し、前記珪素膜の結晶性を助長する工程と、前記結晶性が助長された珪素膜に対して加熱処理を施す工程と、を有する半導体装置の作製方法。

【請求項10】 請求項9において、極性溶媒として、水、アルコール、酸、アンモニア水から選ばれた1つまたは複数が用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項11】 請求項9において、金属元素としてニッケルを用い、該ニッケルはニッケル化合物として用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項12】 請求項11において、ニッケル化合物として、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれた少なくとも1種類が用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項13】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を無極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理し結晶化させる工程と、該工程の後にレーザー光または強光を照射し、前記珪素膜の結晶性を助長する工程と、前記結晶性が助長された珪素膜に対して加熱処理を施す工程と、を有する半導体装置の作製方法。

【請求項14】 請求項13において、無極性溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれた少なくとも一つが用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項15】 請求項13において、金属元素としてニッケルを用い、該ニッケルはニッケル化合物として用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項16】 非晶質珪素膜に結晶化を助長する金属元素を導入する第1の工程と、加熱処理を行う第2の工程と、レーザー光または強光を照射する第3の工程と、を有し、

前記第2の工程と前記第3の工程とを2回以上繰り返して行うことを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項17】 非晶質珪素膜に結晶化を助長する金属元素を導入する第1の工程と、レーザー光または強光を照射する第2の工程と、

加熱処理を行う第3の工程と、

を有し、

前記第2の工程と前記第3の工程とを2回以上繰り返して行うことを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項18】非晶質珪素膜に結晶化を助長する金属元素を導入する第1の工程と、

レーザー光または強光を照射する第2の工程と、

加熱処理を行う第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項19】非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜を保持させる工程と、

前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、

前記結晶化した珪素膜に対しレーザー光または強光を照射し結晶化を助長する工程と、

加熱処理を施し珪素膜中の欠陥を減少させる工程と、

を有する半導体装置作製方法。

【請求項20】請求項16乃至請求項19において、膜中における金属元素の濃度が、 1×10^{11} atoms cm^{-2} ~ 1×10^{14} atoms cm^{-2} であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は結晶性を有する半導体を用いた半導体装置およびその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下TFT等）が知られている。このTFTは、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。このTFTは、各種集積回路に利用されているが、特に電気光学装置特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバ素子として注目されている。

【0003】TFTに利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。TFTの特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化さればよい。

【0004】しかしながら、加熱による結晶化は、加熱温度が600℃以上の温度で20時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型

の液晶表示装置に用いられるコーニング7059ガラスはガラス歪点が593℃であり、基板の大面积化を考慮した場合、600℃以上の加熱には問題がある。即ち、一般に多用されているコーニング7059ガラス基板に対して600℃以上の温度で20時間以上の加熱処理を行うと、基板の縮みや撓みが顕著になってしまう。

【0005】このような問題を解決するには、なるべく低い温度で加熱処理を施すことが必要とされる。また一方で生産性を高める目的で加熱処理工程の時間をできるだけ短縮することが要求される。

【0006】また、非晶質珪素膜を加熱により結晶化させた場合、珪素膜の全体が結晶化してしまい、部分的に結晶化を行ったり、特定の領域の結晶性を制御したりすることができないという問題がある。

【0007】この問題を解決するための方法として、非晶質珪素膜中に人為的に結晶核となる部分あるいは領域を形成し、しかる後に加熱処理を施すことにより、選択的に結晶化を行わず技術が、特開平2-140915号や特開平2-260524号に記載されている。この技術は、非晶質珪素膜中の所定の位置に結晶核を発生させようとするものである。

【0008】例えば、特開平2-140915号公報には、非晶質珪素膜上にアルミニウムの層を形成し、この非晶質珪素とアルミニウムとが接触している部分に結晶核を生成させ、さらに加熱処理を施すことによりこの結晶核から結晶成長を行わず構成が記載されている。また特開平2-260524号公報には、非晶質珪素膜中にスズ(Sn)をイオン注入法で添加し、このスズイオンが添加された領域に結晶核を生成させる構成が記載されている。

【0009】しかしAlやSnは置換型の金属元素であり、珪素と合金を形成してしまい珪素膜中に拡散進入してない。そして、結晶化は珪素と合金を形成した部分が結晶核となって、その部分から結晶成長が行われていく形で進行する。このようにAlやSnを用いた場合には、AlやSnを導入した部分（即ちこれら元素と珪素との合金層）から結晶成長が行われることが特徴である。一般に結晶化は初期核の発生とその核からの結晶成長という2段階の過程を経て進行する。AlやSnという珪素に対して置換型の金属元素は、初期核の発生を発生させるのには有効であるが、その後の結晶成長にはほとんど効果がない。従って、AlやSnを用いた場合には、単に非晶質珪素膜を加熱によって結晶化させる場合に比較して特にその温度を低く、またその時間を短くできる訳ではない。即ち、従来の単に加熱によって行う非晶質珪素膜の結晶化工程に比較して顕著な優位性を有するものではない。

【0010】【発明の背景】本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム等の珪素に対す侵入型となる元素を微量に堆積させ、しかる後

に加熱することで、550℃、4時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。この場合、初期核発生の過程のみならず、その後の結晶成長を容易たらしめることができ、従来の加熱のみによる方法に比較して、大きく加熱温度を低くすることができ、また加熱時間を短くすることができる。

【0011】上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型あるいは陽光柱型のプラズマCVD装置において、電極として触媒元素を含んだ材料を用い、空素または水素等の雰囲気中でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に触媒元素の添加を行なう方法である。

【0012】上記の結晶化を助長する金属元素としては、進入型の元素であるFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Auを用いることができる。これら進入型の元素は、加熱処理工程において、珪素膜中に拡散していく。そして、上記の進入型の元素が、拡散していくのと同時に珪素の結晶化が進行していく。即ち、上記進入型の金属は、拡散していった先々でもって触媒的な作用でもって非晶質珪素膜の結晶化を助長する。

【0013】従って、結晶核から徐々に結晶化が進行する場合と異なる方法で結晶化を進行させることができる。例えば、非晶質珪素膜の特定の場所に上記金属元素を導入ししかる後に加熱処理を行うと、結晶化がこの金属元素が導入された領域から膜平面に平行な方向に向かって進行する。この長さ数十μm以上のもなる。また、非晶質珪素膜の全面に対して上記金属元素を導入すると、膜全体を一様に結晶化させることができる。勿論この場合、膜全体は多結晶あるいは微結晶構造を有しているのであるが、特定の場所に明確な粒界を有しているような構造ではない。従って、膜の任意の場所を利用して特性の揃ったデバイスを形成することができる。

【0014】また上記進入型の元素は、珪素膜中に速やかに拡散していつてしまうので、その導入量（添加量）が重要となる。即ち、その導入量が少ないと、結晶化を助長する効果が小さく、良好な結晶性を得ることができない。またその導入量が多過ぎると、珪素の半導体特性が損なわれてしまう。

【0015】従って、非晶質珪素膜への上記金属元素の最適導入量が存在することになる。例えば、上記結晶化を助長する金属元素としてNiを利用する場合、結晶化された珪素膜における濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上であれば、結晶化を助長する効果を得ることができ、また結晶化された珪素膜における濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であれば、半導体特性が阻害されることがないことが判明している。ここでいう濃度とは、SIMS（2次イオン分析法）によって得られる最小値によって定義さ

れる。また、上記に列挙したNi以外の金属元素についても、Niと同様の濃度範囲においてその効果を得ることができる。

【0016】結晶化後の結晶性珪素膜中における上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（本明細書では、結晶化を助長する元素を触媒元素という）の濃度に最適な範囲にするためには、これら元素を非晶質珪素膜に導入する際にその量を制御する必要がある。

【0017】また、ニッケルを触媒元素とした場合、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。

(1) プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。

(2) 結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

(3) 蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

【0018】上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えられる。このことから、ニッケルと珪素が接している点

(面)が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。

【0019】非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。

【0020】また、触媒元素の導入量は極力少ないことが必要とされるが、この場合、結晶性が不純物となる問題が生じる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、触媒元素を用いた600℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

(1) 触媒元素の量を制御して導入し、その量を最小限の量とする。

(2) 生産性の高い方法とする。

(3) 熱処理で得られる結晶性よりさらに高い結晶性を得る。

といった要求を満たすことを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を満足するために以下の手段を用いて結晶性を有した珪素膜を得る。非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を一部または全部を結晶化させる。そして、レーザー光または強光を照射することによりさらに結晶化を助長する。こうして極めて結晶性の良好な結晶性珪素膜を得る。

【0023】結晶化を助長する触媒元素の導入方法としては、触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜表面に塗布することによる方法が有用である。

【0024】結晶化助長用の金属触媒を用いて固相結晶化を行うためには、いくつかの方法がある。その一つである、金属触媒(Ni, Fe, Ru, Rh, Pd, Pt, Os, Ir, Pt, Cu, Au等)の被膜を、スパッタ法、電子ビーム蒸着法等で成膜する「物理的成形成」の場合、金属被膜の平均厚さが5~200Å、例えば10~50Åであっても、その触媒は、島状に被形成面に形成されやすい。すなわち、金属触媒が微小粒となり、その平均直径は50~200Åとなり、それが点在しやすい。また、そのとき微小粒間の距離も、100~1000Å程互いに離れる。すなわち、不均質層(discontinuous layer)を形成してしまい、均一なcontinuous filmが極めて形成されにくい。この金属島が結晶化の核(nuclei)を形成し、ここから絶縁基板上的のアモルファスシリコン膜の結晶成長を、450~600℃の熱処理で行わしめる。

【0025】しかし、この「物理的成形成」技術では、結晶化が、かかる触媒を用いることなしに行う場合に比べて、温度を50~100℃は下げることができるが、結晶化された被膜を注意深く観察すると、アモルファス成分が非常に多く残り、かつその部分は金属的性質を有する金属領域であることが判明した。おそらく金属核がそのまま残ってしまっていると推定される。この金属領域は、結晶化した半導体領域中では、電子およびホール你再結合中心として働き、半導体装置、特に、PI、NI接合を有する半導体装置に対し、逆バイアス電圧を加えるとき、PI、NI接合を有する半導体装置の領域にほぼ必ず存在する、金属領域により、リーク電流の増加という、極めて悪質な特性を有する。例えばチャネル長/チャネル幅=8μm/8μmの薄膜型のTFTを構成させると、オフ電流が本来 10^{-11} A程度であるべきものが、 10^{-10} ~ 10^{-9} Aと、 10^1 ~ 10^4 倍も大きくなってしまふ。

【0026】かかる欠点を除去するために、本発明においては、金属触媒被膜の形成方法として、「化学的形

成」方法を提供する。これは、溶液(水、イソプロピルアルコール等)に、1~1000ppm代表的には10~100ppmの濃度で希釈した金属化合物を用いるものである。特に有機金属化合物を用いるものである。以下に、化学的成形成方法に利用できる金属化合物の例を示す。

【0027】(1)触媒元素としてNiを利用する場合ニッケル化合物として、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれた、少なくとも1種類を用いることができる。また、Niを含む溶媒として、無極性溶媒である、ベンゼン、トルエンキシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテル、トリクロロエチレン、フロンから選ばれた少なくとも1つを用いることができる。

【0028】(2)触媒元素としてFe(鉄)を用いる場合鉄塩として知られている材料、例えば臭化第1鉄(FeBr, 6H₂O)、臭化第2鉄(FeBr₂, 6H₂O)、酢酸第2鉄(Fe(C₂H₃O₂)₂·xH₂O)、塩化第1鉄(FeCl, 4H₂O)、塩化第2鉄(FeCl₂, 6H₂O)、フッ化第2鉄(FeF₂, 3H₂O)、硝酸第2鉄(Fe(NO₃)₂, 9H₂O)、リン酸第1鉄(Fe₂(PO₄)₃, 8H₂O)、リン酸第2鉄(FePO₄, 2H₂O)から選ばれたものを用いることができる。

【0029】(3)触媒元素としてCo(コバルト)を用いる場合その化合物としてコバルト塩として知られている材料、例えば臭化コバルト(CoBr, 6H₂O)、酢酸コバルト(Co(C₂H₃O₂)₂, 4H₂O)、塩化コバルト(CoCl, 6H₂O)、フッ化コバルト(CoF₂, xH₂O)、硝酸コバルト(Co(NO₃)₂, 6H₂O)から選ばれたものを用いることができる。

【0030】(4)触媒元素としてRu(ルテニウム)を用いる場合

その化合物としてルテニウム塩として知られている材料、例えば塩化ルテニウム(RuCl, H₂O)を用いることができる。

【0031】(5)触媒元素としてRh(ロジウム)を用いる場合

その化合物としてロジウム塩として知られている材料、例えば塩化ロジウム(RhCl, 3H₂O)を用いることができる。

【0032】(6)触媒元素としてPd(パラジウム)を用いる場合

その化合物としてパラジウム塩として知られている材

料、例えば塩化パラジウム ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用いることができる。

【0033】(7) 触媒元素としてOs (オスニウム) を用いる場合

その化合物としてオスニウム塩として知られている材料、例えば塩化オスニウム (OsCl_3) を用いることができる。

【0034】(8) 触媒元素としてIr (イリジウム) を用いる場合

その化合物としてイリジウム塩として知られている材料、例えば三塩化イリジウム ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、四塩化イリジウム (IrCl_4) から選ばれた材料を用いることができる。

【0035】(9) 触媒元素としてPt (白金) を用いる場合

その化合物として白金塩として知られている材料、例えば塩化第二白金 ($\text{PtCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を用いることができる。

【0036】(10) 触媒元素としてCu (銅) を用いる場合

その化合物として酢酸第二銅 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、塩化第二銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸第二銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) から選ばれた材料を用いることができる。

【0037】(11) 触媒元素として金を用いる場合

その化合物として三塩化金 ($\text{AuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化金 (AuHCl_4)、テトラクロロ金ナトリウム ($\text{AuNaCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) から選ばれた材料を用いることができる。

【0038】これらは、溶液中では十分にそれぞれを単分子に分散させることができる。この溶液を、触媒が添加される被形成面上に滴下し、50~500回転/分 (RPM) の回転速度で回転させてスピンコートすると、この溶液を被形成面全体に広げることができる。

【0039】これらの方法は、金属触媒を酸化膜を通じて半導体中へ原子状に拡散させることができ、特に、結晶核 (粒状) を積極的に作らずに拡散させ、結晶化をさせることができ好ましいものである。

【0040】また、有機金属化合物を均一にコートし、それに対し、オゾン (酸素中紫外線 (UV)) 処理をし、金属の酸化膜とし、この金属酸化膜を結晶化の出発状態とするのもよい。かくすると、有機物は酸化して、炭酸ガスとして気化除去できるため、さらに均一な固相成長をさせることができる。

【0041】また、低速回転のみでスピンコートをする、その表面に存在する溶液中の金属成分は、固相成長にとって必要以上の量が半導体膜上に供給されやすい。このため、この低速回転の後、1000~10000回転/分、代表的には2000~5000回転/分で基板を回転させる。すると、過剰な有機金属はすべて基板表

面の外に振り切り除去することができ、かつ表面を十分に乾燥させることができる。また、表面に存在させる有機金属の量の定量化にも有効である。

【0042】かかる化学形成方法は、半導体表面上に結晶化のための金属粒子による核を作らずに、均一な層 (continuous layer) を形成させることができる。物理的形成は、unhomogenous-layer となるが、本発明の化学的形成は、homogeneous-layer となる。かかる技術思想を用いると、450~650℃での熱結晶化を行なう際、全表面にわたって極めて均一な結晶成長をさせることができる。

【0043】その結果、この化学的形成方法により結晶化をさせた半導体膜を用いて形成した、P-I、N-I 接合を有する半導体に対し、逆バイアス電圧を加えても、そのリークは 10^{-11} A のレベルに大部分を成就させることができる。物理的な形成方法では、リーク電流は、例えばP-I接合100個中、90~100個が 10^{-11} ~ 10^{-10} A のリークが多く、N-I接合でも100個中、50~70個が 10^{-11} ~ 10^{-10} A の大きなリーク電流となる。他方、「化学的形成方法」では、リーク電流は、P-I接合100個中、5~20個が 10^{-11} ~ 10^{-10} A、N-I接合では100個中、0~2個が 10^{-11} ~ 10^{-10} A とすることができ、オフ電流を下げ、かつリーク大の膜を減少させ、特性の改善はきわめて著しい。

【0044】また、絶縁表面上にかかる半導体膜を形成して、TFTを形成した場合、TFTがPチャネルTFT (PIP)、NチャネルTFT (NIN) 型でも同様の著しい優れた効果を有せしめることができる。さらに、このオフ電流値を、物理的形成方法に比べて、リークが大きいTFTの存在確率を約1~2桁も下げることができる。しかし、もしこのTFTを用いて薄膜集積回路とするには、このリーク電流の大きいTFTの存在する確率を、さらに $1/10^4$ ~ $1/10^5$ とすることが求められる。

【0045】また、前述した化学的形成方法により触媒金属を添加した熱結晶化の後、248nmまたは308nmのレーザ光をその表面に250~400mJ/cm²の強さで照射すると、このレーザ光に対し、金属成分の多い領域では特に、結晶化したシリコン膜に比べて、光の吸収が大きい。すなわち、金属等すなわちアモルファス構造として残る領域は、光学的には黒くなるためである。一方結晶成分は透明である。このため、レーザ光照射でこのわずかに残るアモルファス成分を選択的に溶解させ、金属成分を分散させて再結晶化をさせることができ、その領域に存在する金属を、原子レベル単位に分散させることができる。すると、この出来上がった被膜中では、金属領域の存在確率をさらに減少させることができ、金属領域が電子・ホール再結合中心となって生じるリーク電流の増大を解消し、結果としてTFTのN

—I 接合、P—I 接合でのオフ電流を、 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Aと、約1～2桁も下げ、かつTFTの数が $10^4 \sim 10^5$ 個中、リーク電流大のTFTを1～3個とすることができる。

【0046】このようにして、逆方向リーク電流すなわち I_{off} が2桁下がり、リーク大のTFTの存在確率を最大で2桁も下げることができる、それでも存在するTFTのリーク大の原因は、半導体表面上にゴミが付着しそこに有機金属が集中してしまうためとも推定され、それらの特性の向上は、実験装置の性能向上で、確認できるものである。また、物理形成方法で、熱結晶化したものに対して、レーザ光を照射する実験を試みると、そもそも出発膜中の金属粒が大きくなりすぎるため、レーザ照射をして半導体を溶融させ、再結晶化しても、P—I、N—I 接合における逆バイアス印加時のオフ電流は、全く減少させることができない。以上のことから、物理的な金属触媒のdiscontinuous layerの形成と、それに伴う熱結晶化方法に比較して、化学的な金属触媒、特に有機金属触媒のcontinuous layerの形成と、それに伴う熱結晶化方法、およびそれを用いて形成された半導体装置は、全くの違いがあり、化学的形成方法は極めて優れている。

【0047】化学的方法として、液体を用いるのではなく、金属化合物、特に有機金属化合物の気体をCVD法で被形成面上に形成する方法もある。この方法は、流体を用いた場合と同様に、オフ電流の低減、リーク電流の大きなTFTの存在確率の低減に著しい効果がある。また、物理的形成方法が、金属核を用いた不均一な「非等方結晶成長方法」ということができるが、化学的形成方法は、均一な金属触媒を用いた「等方性成長」の均一な結晶成長ということができる。また、この化学的方法は、結晶成長を基板表面に対し横方向にさせる方法と、基板表面に垂直に、半導体下側から上方面、また、上側から下方面に成長させて半導体の良好な電気特性を得ることができる。

【0048】このような本発明においては、非晶質珪素膜の表面に接して触媒元素が導入されることが特徴である。このことは、触媒元素の量を制御する上で極めて重要である。

【0049】触媒元素が導入されるのは、非晶質珪素膜の上面であっても下面であってもよい。非晶質珪素膜の上面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成した後に、触媒元素を含有した溶液を非晶質珪素膜上に塗布すればよいし、非晶質珪素膜の下面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成する前に下地表面に触媒元素を含有した溶液を塗布し、下地表面に接して触媒元素を保持する状態とすればよい。

【0050】また発明は、結晶化された結晶性珪素膜を用いて半導体装置のPN、PI、NIその他の電気的接合を少なくとも1つ有する活性領域を構成することを特

徴とする。半導体装置としては、薄膜トランジスタ(TFT)、ダイオード、光センサ、を挙げることができる。また本発明を利用して抵抗耐やキャパシタを形成することもできる。

【0051】本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。

(a) 溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御し結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。

(b) 溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、触媒元素の非晶質珪素膜への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

(c) 非晶質珪素膜の表面に吸着する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。

(d) 高温プロセスを必要としないで、結晶性の良好な結晶性珪素膜を得ることができる。

【0052】非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。

【0053】触媒元素を含む溶媒としては、他に、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いることができる。

【0054】また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。

【0055】触媒元素としてニッケル単体を用いる場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。

【0056】以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。または酸化膜形成用の溶液を用いるのでもよい。このような溶液としては、東京応化工業株式会社のOCD(Ohka Diffusion Source)を用いることができる。このOCD溶液を用いれば、被形成面上に塗布し、200℃程度でバークすることで、簡単に酸化珪素膜を形成できる。また不純物を添加することも自由であるので、本発明に利用することができる。この場合、酸化膜に触媒元素を含有させ、この酸化膜を非晶質珪素膜に接して設け、触媒元素を非晶質珪素膜中に拡散させるための加熱(350℃～400℃)を行い、さらに酸化膜の除去を行った後、結晶化のために加熱処理を行えばよい。この結晶化のための加熱処理は、450℃～600℃例えば550℃の温度で4時間程度行えばよい。

【0057】なおこれらのことは、触媒元素としてニッ

ケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【0058】結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを用い、このニッケルを含有させる溶液溶媒、特に水の如き極性溶媒を用いた場合において、シリコン半導体上にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、シリコン半導体表面に5~100Å以下薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができ、液体の表面張力によって、溶液が被形成面上に斑状に点在してしまうことを十分に防ぐことができる。また、溶液に海面活性剤の如き材料を添加すると、酸化珪素膜のないシリコン半導体上でも均一な濡れのよい状態を呈することができる。

【0059】また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、非晶質珪素膜表面に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。しかし塗布量が多過ぎる場合には逆に非晶質珪素中への触媒元素の添加を妨害してしまうために注意が必要である。

【0060】溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して200ppm~1ppm、好ましくは50ppm~1ppm(重量換算)とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。

【0061】加熱処理の後に行なうレーザー光の照射を行なうことによって、加熱処理によって結晶化された珪素膜の結晶性をさらに高くすることができる。また、加熱処理によって部分的に結晶化を生じせしめた場合には、レーザー光の照射によってその部分からさらに結晶成長を行なわせ、より結晶性の高い状態を実現することができる。

【0062】レーザー光としては、パルス発振方式のエキシマレーザー光を用いることができる。例えばKrFエキシマレーザー(波長248nm)、XeClエキシマレーザー(波長308nm)、XeFエキシマレーザー(波長351、353nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、XeFエキシマレーザー(波長483nm)等を用いることができる。またその励起方式も放電励起方式、X線励起方式、光励起方式、マイクロ波放電励起方式、電子ビーム励起方式等を用いることができる。またそのパルス間隔は、10μs~100μsと長くすることが望ましい。これは、パルス間隔を長くすることによって、珪素膜の溶融時間を長くし、その結晶性を高めるためである。

【0063】例えば、触媒元素の導入料が少ない場合、結晶化は微小な点々とした領域において発生する。この状態は、全体として見れば結晶性を有する成分と非晶質の成分とが混在する状態ということもできる。ここでレ

ーザー光を照射することによって、この結晶性を有する成分に存在する結晶核から結晶成長を行なわすことができ、結晶性の高い珪素膜を得ることができる。即ち、小さな結晶粒を大きな結晶粒へと成長させることができる。このように、レーザー光の照射による結晶性の助長の効果は、結晶化が不完全な珪素膜の場合に特に顕著となる。

【0064】またレーザー光の照射の代わりに、強光特に赤外光を照射する方法を採用してもよい。赤外光はガラスには吸収されにくく、珪素薄膜に吸収されやすいので、ガラス基板上に形成された珪素薄膜を選択的に加熱することができ有用である。この赤外光を用いる方法は、ラビッド・サーマル・アニール(RTA)またはラビッド・サーマル・プロセス(RTP)と呼ばれる。

【0065】本明細書で開示する発明においては、上記レーザー光の照射による結晶化の助長に加えて、さらなる加熱処理を行うことを特徴とする。この加熱処理は、非晶質珪素膜を結晶化させる際の加熱処理条件と同じでよい。勿論全く同じでなくてもよく、400℃以上の温度で行えばよい。

【0066】このレーザー光または強光の照射後に行われる加熱処理によって、結晶性珪素膜中の欠陥を低減することができる。図8に示すのは、試料条件の項目に記載されている条件で作製された結晶性珪素膜のスピン密度を電子スピン共鳴法(ESR)によって測定した結果である。図8の試料条件の項目に記載されているのは、窒素雰囲気中での加熱温度と加熱時間、さらにLCと記載されているのは、レーザー光の照射を示す。またNI無しと示された試料以外は、ニッケルを触媒元素として結晶化を行ったものを示す。またg値というのは、スペクトルの位置を示す指標であり、g=2.0055が不對結合手に起因するスペクトルである。従って、図8に示すスピン密度は、膜中の不對結合手に対応したものと理解することができる。

【0067】図8を見ると、試料4の場合が最もスピン密度は小さく、膜中の不對結合手が少ないことが分かる。このことは、膜中における欠陥や準位が最も少ないことを示すものといえる。例えば試料3と試料4とを比較した場合、スピン密度を約1桁下げることが分かる。即ち、レーザー光の照射後に加熱処理を加えることで、結晶性珪素膜中の欠陥や準位を1桁以上少なくできることが分かる。

【0068】また図8の試料2と試料3とを比較すると分かるように、レーザー光を照射してもスピン密度ほとんど変化しない。即ち、レーザー光の照射は、膜中の欠陥を減少させることに全く効果がないことが分かる。しかし、透過型電子顕微鏡写真による解析等によると、レーザー光の照射による結晶性の助長効果が極めて高いものがあることが判明している。従って、一旦加熱により結晶化された結晶性珪素膜の結晶性を助長させるには、

レーザー光の照射が極めて有効であり、さらにその結晶性の助長された膜に対して再度加熱処理を施すことは、膜中の欠陥を減少させる上で極めて有効であることになる。こうして、結晶性に優れ、しかも膜中の欠陥密度の低い珪素膜を得ることができる。

【0069】なお本発明において、触媒元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長を行なわすことができる。この珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【0070】またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【0071】本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくはFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Auを用いることができる。

【0072】その他利用できる元素の種類としては、I n、S n、P、A s、S bを用いることができる。その他利用できる元素の種類としては、VIII族、II Ib族、IV b族、Vb族元素を用いることができる。

【0073】また、触媒元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いることに限定されるものではなく、触媒元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、触媒元素を含んだ金属化合物や酸化物を用いることができる。

【0074】また本発明において、結晶化率を向上させるためにレーザー光または強光の照射工程と、膜中の欠陥の減少させるための加熱処理工程とを2回以上交互に繰り返して行ってもよい。

【0075】

【作用】結晶化を助長する元素である侵入型の元素の作用により、非晶質珪素膜の結晶化を低温で短時間で行うことができる。具体的には、従来では不可能であった550℃、4時間程度の加熱処理を行うことによって、結晶性珪素膜を得ることができる。また珪素に対して侵入型の元素は、珪素膜中に拡散していきながら結晶化を助長するので、結晶核からの結晶成長と異なり、明確な結晶粒界のない結晶性珪素膜を得ることができる。

【0076】さらにこの触媒元素の作用により加熱によって結晶化された結晶性珪素膜に対して、レーザー光または強光を照射し、さらに加熱処理を加えることによ

て、膜中の欠陥が少なく結晶性の高い珪素膜を得ることができる。

【0077】レーザー光の照射では、膜中に存在する欠陥を減少させてやすことはできない。またレーザー光の照射は、珪素膜の表面を瞬間的な熔融状態とするので、膜中に応力が生じる。そしてこの応力によって膜中に新たな欠陥が生じてしまう。そこで、さらに加熱処理を施しこの応力を緩和させてやることで、欠陥を減少させることができ、電気的に優れた結晶性珪素膜を得ることができる。

【0078】

【実施例】

【実施例1】本実施例では、結晶化を助長する触媒元素を水溶液に含有させて、非晶質珪素膜上に塗布し、しかる後に加熱により結晶化させ、さらにレーザー光の照射により結晶性を高める例である。

【0079】図1を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入するところまでを説明する。本実施例においては、基板としてコーニング7059ガラスを用いる。またその大きさは100mm×100mmとする。

【0080】まず、非晶質珪素膜をプラズマCVD法やLPCVD法によってアモルファス状のシリコン膜を100～1500Å形成する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を1000Åの厚さに成膜する。（図1（A））

【0081】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後酸化膜13を10～50Åに成膜する。汚れが無視できる場合には、酸化膜13の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。

【0082】なお、この酸化膜13は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、20Å程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜13を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによって行なった。この酸化膜13の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。

【0083】この酸化膜13は、後のニッケルを含んだ酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。

【0084】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は25ppmとする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜12上の酸化膜13の表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ（2000r

pm、60秒)を行う。(図1(C)、(D))

【0085】酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、1 ppm以上好ましくは10 ppm以上であれば実用になる。また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いる場合、酸化膜13は不要であり、直接非晶質珪素膜上に触媒元素を導入することができる。

【0086】このニッケル溶液の塗布工程を、1回~複数回行なうことにより、スピンドライ後の非晶質珪素膜12の表面に数Å~数百Åの平均の膜厚を有するニッケルを含む層を形成することができる。この場合、この層のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜に拡散し、結晶化を助長する触媒として作用する。なお、この層というのは、完全な膜になっているとは限らない。

【0087】上記溶液の塗布の後、1分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪素膜12中に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。

【0088】そして、加熱炉において、窒素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この結果、基板11上に形成された結晶性を有する珪素薄膜12を得ることができる。

【0089】上記の加熱処理は450度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0090】本実施例においては、非晶質珪素膜上に触媒元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に触媒元素を導入する方法を採用してもよい。この場合は、非晶質珪素膜の成膜前に触媒元素を含有した溶液を用いて、下地膜上に触媒元素を導入すればよい。

【0091】加熱処理に処理により結晶性を有する珪素膜12を得たら、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅30nsec)を窒素雰囲気中において200~350mJ/cm²のパワー密度で数ショット照射し、珪素膜12の結晶性をさらに向上させる。この工程は、前述した赤外光の照射によってもよい。この工程において、エキシマレーザー光のパルス幅を大きくしてやることは有効である。具体的には、そのパルス幅を10μs~100μs程度とすることは極めて有効である。これは、レーザー光の照射によって生じる珪素膜表面の溶融時間を長くし、微小部分での結晶成長を助長させることができるからである。

【0092】このレーザー光の照射を行うことによって、珪素膜の結晶性をさらに高めることができる。具体的には、結晶化率を高めることができる。そして上記レーザー光の照射が終了した後、窒素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この加熱処理は、4

00℃以上の温度で行うことができる。このレーザー光の照射後の加熱処理を行うことによって、珪素膜中における欠陥を減少させることができる。こうして、結晶性に優れ、同時に欠陥の少ない結晶性珪素膜を得ることができる。

【0093】〔実施例2〕本実施例は、実施例1に示す作製方法において、1200Åの酸化珪素膜を選択的に設け、この酸化珪素膜をマスクとして選択的にニッケルを導入する例である。

【0094】図2に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板(コーニング7059、10cm角)上にマスクとなる酸化珪素膜21を1000Å以上、ここでは1200Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜21の膜厚については、発明者等の実験によると500Åでも問題がないことを確認しており、膜質が緻密であれば更に薄くても良いと思われる。

【0095】そして通常のフォトリソパターニング工程によって、必要とするパターンに酸化珪素膜21をパターニングする。そして、酸素雰囲気中における紫外線の照射で薄い酸化珪素膜20を成膜する。この酸化珪素膜20の作製は、酸素雰囲気中でUV光を5分間照射することによって行なわれる。なおこの酸化珪素膜20の厚さは20~50Å程度と考えられる(図2(A))。尚、この濡れ性を改善するための酸化珪素膜については、溶液とパターンのサイズが合致した場合には、マスクの酸化珪素膜の親水性のみによっても丁度よく添加される場合がある。しかしながらこの様な例は特殊であり、一般的には酸化珪素膜20を使用したほうが安全である。

【0096】この状態において、実施例1と同様に100ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を5ml滴下(10cm角基板の場合)する。またこの際、スピナーで50rpmで10秒のスピンドライを行い、基板表面全体に均一な水膜を形成させる。さらにこの状態で、5分間保持した後スピナーを用いて2000rpm、60秒のスピンドライを行う。なおこの保持は、スピナー上において0~150rpmの回転をさせながら行なってもよい。(図2(B))

【0097】そして550度(窒素雰囲気)、4時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜12の結晶化を行う。この際、ニッケルが導入された部分22の領域から23で示されるように、ニッケルが導入されなかった領域へと横方向に結晶成長が行われる。図2(C)において、24がニッケルが直接導入され結晶化が行われた領域であり、25が横方向に結晶化が行われた領域である。この25の領域は、概略(111)軸方向に結晶成長が行われていることが確認されている。またこの25で示される領域は、基板に平行な方向の柱状あるいは枝状に結晶成長が進行していることがTEM写真(透過型電子顕微鏡写真)によって確認されている。

【0098】上記加熱処理による結晶化工程の後、Xe

C Iレーザー（波長308nm）を用いて珪素膜12の結晶性をさらに向上させる。この工程において行われるレーザー光の照射によって、先の加熱処理において、基板に平行な方向に柱状あるいは枝状に結晶成長した部分の柱と柱の間あるいは枝と枝の間の結晶化が進行する。即ち、その結晶化率を高めることができる。こうして、この工程によって、横方向に結晶成長した領域25の結晶性を大きく高めることができる。

【0109】また上記レーザー光の照射工程において、基板またはレーザー光の被照射面を加熱することは有効である。加熱の温度は200℃～450℃程度で行なうことが好ましい。

【0100】レーザー光の照射が終了したら、550度（窒素雰囲気）、4時間の加熱処理を施し、膜中の欠陥をさらに低減させる。

【0101】本実施例において、溶液濃度、保持時間を変化させることにより、ニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を 1×10^{14} atoms cm^{-2} ～ 1×10^{15} atoms cm^{-2} の範囲で制御可能であり、同様に横成長領域の濃度をそれ以下に制御することが可能である。

【0102】本実施例で示したような方法によって形成された結晶珪素膜は、耐フッ酸性が良好であるという特徴がある。本発明者らによる知見によれば、ニッケルをプラズマ処理で導入し、結晶化させた結晶性珪素膜は、耐フッ酸性が低い。

【0103】例えば、結晶性珪素膜上にゲイト絶縁膜や層間絶縁膜として機能する酸化珪素膜を形成し、しかる後に電極の形成のために穴開け工程を経て、電極を形成をする作業が必要とされる場合がある。このような場合、酸化珪素膜をバッファフッ酸によって除去する工程が普通採用される。しかしながら、結晶性珪素膜の耐フッ酸性が低い場合、酸化珪素膜のみを取り除くことは困難であり、結晶性珪素膜をもエッチングしてしまうという問題がある。

【0104】しかしながら、結晶性珪素膜が耐フッ酸性を有している場合、酸化珪素膜と結晶性珪素膜のエッチングレートの違い（選択比）を大きくとることができるので、酸化珪素膜のみを選択的に除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。

【0105】以上述べたように、横方向に結晶が成長した領域は触媒元素の濃度が小さく、しかも結晶性が良好であるので、この領域を半導体装置の活性領域として用いることは有用である。例えば、薄膜トランジスタのチャネル形成領域として利用することは極めて有用である。

【0106】〔実施例3〕本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、TFTを得る例である。本実施例のTFTは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置のドライバー回路や画素部分に用い

ることができる。なお、TFTの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般に言われる薄膜集積回路に利用できることはいうまでもない。

【0107】図3に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板上に下地の酸化珪素膜（図示せず）を2000Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜は、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐために設けられる。

【0108】そして、非晶質珪素膜を実施例1と同様な方法で500Åの厚さに成膜する。そして、自然酸化膜を取り除くためのフッ酸処理の後、薄い酸化膜を20Å程度の厚さに酸素雰囲気でのUV光の照射によって成膜する。この薄い酸化膜の作製方法は、過水処理や熱酸化による方法でもよい。

【0109】そして10ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を塗布し、5分間保持し、スピナーを用いてスピンドライを行う。その後バッファフッ酸によって酸化珪素膜20と21を取り除き、550度、4時間の加熱によって、珪素膜を結晶化させる。（ここまでは実施例1に示した作製方法と同じ）

【0110】上記加熱処理を行うことによって、非晶質成分と結晶成分とが混在した珪素膜を得られる。この結晶成分には結晶核が存在している領域である。さらにKrFエキシマレーザー光を200～300mJで照射することにより、珪素膜の結晶性を助長させる。このレーザー光の照射工程においては、基板を400℃程度に加熱する。この工程によって、結晶成分に存在している結晶核を核として結晶成長が行なわれる。

【0111】次に、結晶化した珪素膜をパターンニングして、島状の領域104を形成する。この島状の領域104はTFTの活性層を構成する。そして、厚さ200～1500Å、ここでは1000Åの酸化珪素105を形成する。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。（図3（A））

【0112】上記酸化珪素膜105の作製には注意が必要である。ここでは、TEOSを原料とし、酸素とともに基板温度150～600℃、好ましくは300～450℃で、RFプラズマCVD法で分解・堆積した。TEOSと酸素の圧力比は1：1～1：3、また、圧力は0.05～0.5torr、RFパワーは100～250Wとした。あるいはTEOSを原料としてオゾンガスとともに減圧CVD法もしくは常圧CVD法によって、基板温度を350～600℃、好ましくは400～550℃として形成した。成膜後、酸素もしくはオゾンの雰囲気中で400～600℃で30～60分アニールした。

【0113】この状態でKrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）あるいはそれと同等な強光を照射することで、シリコン領域104の結晶化を助長させてもよい。特に、赤外光を用いたRTA（ラビットサーマルアニール）は、ガラス基板を加熱せずに、珪素のみを選択的に加熱することができ、しかも

珪素と酸化珪素膜との界面における界面準位を減少させることができるので、絶縁ゲート型電界効果半導体装置の作製においては有用である。

【0114】上記レーザー光の照射が終了した後、窒素雰囲気中において550℃、4時間の加熱処理を行う。

【0115】その後、厚さ2000Å～1μmのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをパターニングし、ゲート電極106を形成する。アルミニウムにはスカンジウム(Sc)を0.15～0.2重量%ドーピングしておいてもよい。次に基板をpH≒7、1～3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲート電極を陽極として、陽極酸化を行う。陽極酸化は、最初一定電流で220Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させる。本実施例では定電流状態では、電圧の上昇速度は2～5V/分が適当である。このようにして、厚さ1500～3500Å、例えば、2000Åの陽極酸化物109を形成する。(図3(B))

【0116】その後、イオンドーピング法(プラズマドーピング法ともいう)によって、各TFTの島状シリコン膜中に、ゲート電極部をマスクとして自己整合的に不純物(燐)を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン(PH₃)を用いた。ドーピング量は、1～4×10¹⁵cm⁻²とする。

【0117】さらに、図3(C)に示すようにKrFエキシマーレーザー(波長248nm、パルス幅20ns)を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させる。レーザーのエネルギー密度は150～400mJ/cm²、好ましくは200～250mJ/cm²である。こうして、N型不純物(燐)領域108、109を形成する。これらの領域のシート抵抗は200～800Ω/□であった。

【0118】この工程において、レーザー光を用いる代わりに、フラッシュランプを使用して短時間に1000～1200℃(シリコンモニターの温度)まで上昇させ、試料を加熱する、いわゆるRTA(ラビット・サーマル・アニール)(RTP、ラビット・サーマル・プロセスともいう)等のいわゆるレーザー光と同等の強光を用いてもよい。

【0119】その後、全面に層間絶縁物110として、TEOSを原料として、これと酸素とのプラズマCVD法、もしくはオゾンとの減圧CVD法あるいは常圧CVD法によって酸化珪素膜を厚さ3000Å形成する。基板温度は250～450℃、例えば、350℃とする。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨する。(図3(D))

【0120】そして、層間絶縁物110をエッチングして、図1(E)に示すようにTFTのソース/ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線112、113を形成する。

【0121】従来、プラズマ処理を用いてニッケルを導入した結晶性珪素膜は、酸化珪素膜に比較してバッファフッ酸に対する選択性が低いので、上記コンタクトホールの形成工程において、エッチングされてしまうことが多かった。

【0122】しかし、本実施例のように10ppmの低濃度で水溶液を用いてニッケルを導入した場合には、耐フッ酸性が高いので、上記コンタクトホールの形成が安定して再現性よく行なうことができる。

【0123】最後に、水素中で300～400℃で0.1～2時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、TFTが完成する。そして、同時に作製した多数のTFTをマトリクス状に配列せしめてアクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。このTFTは、ソース/ドレイン領域108/109とチャネル形成領域114を有している。また115がNIの電氣的接合部分となる。

【0124】本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、3×10¹⁴cm⁻²程度あるいはそれ以下の、1×10¹⁴atoms/cm²～3×10¹⁴atoms/cm²であると考えられる。

【0125】本実施例で作製されたTFTは、移動度がNチャネルで150cm²/Vs以上のものが得られている。またV_{th}も小さく良好な特性を有していることが確認されている。さらに、移動度のバラツキも±10%以内であることが確認されている。このバラツキの少なさは、加熱処理により不完全な結晶化とレーザー光の照射による結晶性の助長とによる工程によるものと考えられる。レーザー光のみを利用した場合には、Nチャネル型で150cm²/Vs以上のものを容易に得ることができるが、バラツキが大きく、本実施例のような均一性を得ることができない。

【0126】〔実施例4〕本実施例においては、実施例2に示すようにニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向(基板に平行な方向)に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成する例を示す。このような構成を採用した場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電氣的安定性や信頼性の上から極めて好ましい構成とすることができる。

【0127】図4に本実施例の作製工程を示す。まず、基板201を洗浄し、TEOS(テトラ・エトキシ・シラン)と酸素を原料ガスとしてプラズマCVD法によって厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜202を形成する。そして、プラズマCVD法によって、厚さ500～1500Å、例えば1000Åの真性(I型)の非晶質珪素膜203を成膜する。次に連続的に厚さ500～2000Å、例えば1000Åの酸化珪素膜205をプラズマCVD法によって成膜する。そして、酸化珪素膜205を選択的にエッチングして、非晶質珪素の露出した

領域206を形成する。

【0128】そして実施例2に示した方法により結晶化を助長する触媒元素であるニッケル元素を含んだ溶液（ここでは酢酸塩溶液）塗布する。酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は100ppmである。その他、詳細な工程順序や条件は実施例2で示したものと同一である。この工程は、実施例3または実施例4に示した方法によるものであってもよい。

【0129】この後、窒素雰囲気下で500～620℃、例えば550℃、4時間の加熱アニールを行い、珪素膜203の結晶化を行う。結晶化は、ニッケルと珪素膜が接触した領域206を出発点として、矢印で示されるように基板に対して平行な方向に結晶成長が進行する。図においては領域204はニッケルが直接導入されて結晶化した部分、領域203は横方向に結晶化した部分を示す。この203で示される横方向への結晶は、25μm程度である。またその結晶成長方向は概略〈111〉軸方向であることが確認されている。（図4（A））

【0130】上記加熱処理による結晶化工程の後にさらに赤外光の照射により珪素膜203の結晶性を助長させる。この工程は、波長1.2μmの赤外光を照射することによって行なう。この工程によって、数分間で高温加熱処理したものと同等の効果を達成することができる。

【0131】赤外線的光源としてはハロゲンランプを用いる。赤外光の強度は、モニターの単結晶シリコンウェハー上の温度が900～1200℃の間にあるように調整する。具体的には、シリコンウェハーに埋め込んだ熱電対の温度をモニターして、これを赤外線的光源にフィードバックさせる。本実施例では、昇温は、一定で速度は50～200℃/秒、降温は自然冷却で20～100℃とする。この赤外光照射は、珪素膜を選択的に加熱することになるので、ガラス基板への加熱を最小限に抑えることができる。

【0132】さらに窒素雰囲気中において550℃、4時間の加熱処理を行い、膜中の欠陥を減少させる。次に、酸化珪素膜205を除去する。この際、領域206の表面に形成される酸化膜も同時に除去する。そして、珪素膜204をバターニング後、ドライエッチングして、島状の活性層領域208を形成する。この際、図4（A）で206で示された領域は、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが高濃度に存在する領域である。また、結晶成長の先端にも、やはりニッケルが高濃度に存在することが確認されている。これらの領域では、その中間の領域に比較してニッケルの濃度が高いことが判明している。したがって、本実施例においては、活性層208において、これらのニッケル濃度の高い領域がチャネル形成領域と重ならないようにした。

【0133】その後、100体積%の水蒸気を含む10気圧、500～600℃の、代表的には550℃の雰囲気

気中において、1時間放置することによって、活性層（珪素膜）208の表面を酸化させ、酸化珪素膜209を形成する。酸化珪素膜の厚さは1000Åとする。熱酸化によって酸化珪素膜209を形成したのち、基板を、アンモニア雰囲気（1気圧、100%）、400℃に保持させる。そして、この状態で基板に対して、波長0.6～4μm、例えば、0.8～1.4μmにピークをもつ赤外光を30～180秒照射し、酸化珪素膜209に対して窒化処理を施す。なおこの際、雰囲気中に0.1～10%のHClを混入してもよい。（図4（B））

【0134】引き続いて、スパッタリング法によって、厚さ3000～8000Å、例えば6000Åのアルミニウム（0.01～0.2%のスカンジウムを含む）を成膜する。そして、アルミニウム膜をバターニングして、ゲート電極210を形成する。（図4（C））

【0135】さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化物質層211を形成する。この陽極酸化は、酒石酸が1～5%含まれたエチレングリコール溶液で行う。得られる酸化物質層211の厚さは2000Åである。なお、この酸化物質211は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲート領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲート領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。（図4（D））

【0136】次に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース/ドレイン、チャネルを構成する）にゲート電極部、すなわちゲート電極210とその周囲の酸化層211をマスクとして、自己整合的にN導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH₃）を用い、加速電圧を60～90kV、例えば80kVとする。ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とする。この結果、N型の不純物領域212と213を形成することができる。図からも明らかのように不純物領域とゲート電極とは距離xだけ離れたオフセット状態となる。このようなオフセット状態は、特にゲート電極に逆電圧（NチャネルTFTの場合はマイナス）を印加した際のリーク電流（オフ電流ともいう）を低減する上で有効である。特に、本実施例のようにアクティブマトリクス画素を制御するTFTにおいては良好な画素を得るために画素電極に蓄積された電荷が逃げないようにリーク電流が低いことが望まれるので、オフセットを設けることは有効である。

【0137】その後、レーザー光の照射によってアニールを行う。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を用いるが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200～400mJ/cm²、例えば250mJ/cm²とし、一か所につき2～10

ショット、例えば2ショット照射した。このレーザー光の照射時に基板を200～450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。(図4(E))

【0138】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜214を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。さらに、スピンコーティング法によって透明なポリイミド膜215を形成し、表面を平坦化する。

【0139】そして、層間絶縁物214、215にコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線217、218を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中で350℃、30分のアニールを行い、TFTを有するアクティブマトリクスの画素回路を完成する。(図4(F))

【0140】本実施例で作製したTFTは高移動度を得ることができるので、アクティブマトリックス型の液晶表示装置のドライバー回路に利用することができる。

【0141】〔実施例5〕図5に本実施例の作製工程の断面図を示す。まず、基板(コーニング7059)501上にスパッタリング法によって厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜502を形成する。基板は、下地膜の成膜の前もしくは後に、歪み温度よりも高い温度でアニールをおこなった後、0.1～1.0℃/分で歪み温度以下まで徐冷すると、その後の温度上昇を伴う工程(本発明の熱酸化工程およびその後の熱アニール工程を含む)での基板の収縮が少なく、マスク合わせが用意となる。コーニング7059基板では、620～660℃で1～4時間アニールした後、0.03～1.0℃/分、好ましくは、0.1～0.3℃/分で徐冷し、400～500℃まで温度が低下した段階で取り出すとよい。

【0142】次に、プラズマCVD法によって、厚さ500～1500Å、例えば1000Åの真性(I型)の非晶質珪素膜を成膜する。そして、実施例1で示した方法により非晶質珪素膜の表面に結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを導入する。そして窒素雰囲気(大気圧)、550℃、4時間アニールして結晶化させる。さらにKrFエキシマレーザーを照射し、さらに結晶化を助長させる。さらに窒素雰囲気中において550℃、4時間の加熱処理を行う。そして、珪素膜を10～1000μm角の大きさにパターンニングして、島状の珪素膜(TFTの活性層)503を形成する。(図5(A))

【0143】その後、70～90%の水蒸気を含む1気圧、500～750℃、代表的には600℃の酸素雰囲気水を酸素/水素=1.5～1.9の比率でバイロジェニック反応法を用いて形成する。かかる雰囲気中において、3～5時間放置することによって、珪素膜表面を酸化させ、厚さ500～1500Å、例えば1000Åの酸化珪素膜504を形成する。注目すべきは、かかる酸化により、初期の珪素膜は、その表面が50Å以上減少し、結果として、珪素膜の最表面部分の汚染が、珪素-

酸化珪素界面には及ばないようになることである。すなわち、清浄な珪素-酸化珪素界面が得られることである。酸化珪素膜の厚さは酸化される珪素膜の2倍であるので、1000Åの厚さの珪素膜を酸化して、厚さ1000Åの酸化珪素膜を得た場合には、残った珪素膜の厚さは500Åということになる。

【0144】一般に酸化珪素膜(ゲイト絶縁膜)と活性層は薄ければ薄いほど移動度の向上、オフ電流の減少という良好な特性が得られる。一方、初期の非晶質珪素膜の結晶化はその膜厚が大きいほど結晶化させやすい。したがって、従来は、活性層の厚さに関して、特性とプロセスの面で矛盾が存在していた。本発明はこの矛盾を初めて解決したものであり、すなわち、結晶化前には非晶質珪素膜を厚く形成し、良好な結晶性珪素膜を得る。そして、次にはこの珪素膜を酸化することによって珪素膜を薄くし、TFTとしての特性を向上させるものである。さらに、この熱酸化においては、再結合中心の存在しやすい非晶質成分、結晶粒界が酸化されやすく、結果的に活性層中の再結合中心を減少させるという特徴も有する。このため製品の歩留りが高まる。

【0145】熱酸化によって酸化珪素膜504を形成したのち、基板を一酸化二窒素雰囲気(1気圧、100%)、600℃で2時間アニールする。(図5(B))引き続き、減圧CVD法によって、厚さ3000～8000Å、例えば6000Åの多結晶珪素(0.01～0.2%の燐を含む)を成膜する。そして、珪素膜をパターンニングして、ゲイト電極505を形成する。さらに、この珪素膜をマスクとして自己整合的に、イオンドーピング法(プラズマドーピング法とも言う)によって、活性層領域(ソース/ドレイン、チャネルを構成する)にN導電型を付与する不純物(ここでは燐)を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH₃)を用い、加速電圧を60～90kV、例えば80kVとする。ドーズ量は1×10¹⁵～8×10¹⁵cm⁻²、例えば、5×10¹⁵cm⁻²とする。この結果、N型の不純物領域506と507が形成される。

【0146】その後、レーザー光の照射によってアニール行う。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を用いたが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200～400mJ/cm²、例えば250mJ/cm²とし、一か所につき2～10ショット、例えば2ショット照射する。このレーザー光の照射時に基板を200～450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。(図5(C))

【0147】また、この工程は、近赤外光によるランプアニールによる方法でもよい。近赤外線は非晶質珪素よりも結晶化した珪素へは吸収されやすく、1000℃以上の熱アニールにも匹敵する効果的なアニールを行うことができる。その反面、ガラス基板(遠赤外光はガラス

基板に吸収されるが、可視・近赤外光（波長0.5～4 μm ）は吸収されにくい）へは吸収されにくいので、ガラス基板を高温に加熱することがなく、また短時間の処理ですむので、ガラス基板の縮みが問題となる工程においては最適な方法であるといえる。

【0148】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜508を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。この層間絶縁物としてはポリイミドを利用してもよい。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線509、510を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中で350℃、30分のアニールを行い、TFTを完成する。（図5（D））

【0149】上記に示す方法で得られたTFTの移動度は110～150 cm^2/Vs 、S値は0.2～0.5V/桁であった。また、同様な方法によってソース/ドレインにホウ素をドーピングしたPチャネル型TFTも作製したところ、移動度は90～120 cm^2/Vs 、S値は0.4～0.6V/桁であり、公知のPVD法やCVD法によってゲイト絶縁膜を形成した場合に比較して、移動度は2割以上高く、S値は20%以上も減少した。また、信頼性の面からも、本実施例で作製されたTFTは1000℃の高温熱酸化によって作製されたTFTにひけをとらない良好な結果を示した。

【0150】〔実施例6〕図6に本実施例の作製工程の断面図を示す。本実施例で示すTFTは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の画素部分に配置されるTFTに関する。

【0151】まず、基板（コーニング7059）51上に厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜52を形成する。さらにプラズマCVD法により非晶質珪素膜を200～1500Å、ここでは800Åの真性（I型）の非晶質珪素膜を形成する。そして実施例1に示した方法により、触媒元素であるニッケルを導入し、さらに550℃、4時間の加熱処理を窒素雰囲気中で行なうことにより、結晶性珪素膜に変成する。そしてKrFエキシマレーザー光を照射することにより、この結晶性珪素膜の結晶性をさらに助長させる。さらに窒素雰囲気中において550℃、4時間の加熱処理を加える。

【0152】このようにして得られた結晶性珪素膜は、特定に領域に明確な結晶粒界が存在しない結晶性珪素膜とすることができ、その表面の任意の場所にTFTの活性層を形成することができる。即ち、膜全体が一様に結晶化しているので、マトリクス状に薄膜トランジスタを形成した場合であっても、TFTの活性層を構成する結晶性珪素膜の物性を全体において一様にすることができ、結果として特性のバラツキの小さい多数のTFTを形成することができる。

【0153】そしてパターンニングを行なうことにより、結晶性シリコンの島状領域53を形成する。そしてさら

に島状シリコン領域を覆って、厚さ1000Åの酸化珪素膜54を形成する。以下においては、図6用いて一つのTFTを形成する例を示すが、実際には、マトリクス状に必要な数のTFTが同時に形成される。

【0154】引き続いて、スパッタリング法によって、厚さ3000～8000Å、例えば6000Åのアルミニウム膜（0.1～0.3重量%のスカンジウムを含む）を堆積する。そして、アルミニウム膜の表面に厚さ100～400Åの薄い陽極酸化物を形成する。そして、このように処理したアルミニウム膜上に、スピコート法によって厚さ1 μm 程度のフォトリソグرافイーを形成する。そして、公知のフォトリソグラフィ法によって、ゲイト電極55を形成する。ここでゲイト電極上には、フォトリソグرافイーのマスク56が残存する。（図6（A））

【0155】次に、基板を10%シュウ酸水溶液に浸漬し、5～50V、例えば8Vの定電圧で10～500分、例えば200分陽極酸化をおこなうことによって、厚さ約5000Åの多孔質の陽極酸化物57をゲイト電極の側面に形成する。ゲイト電極の上面にはマスク材56が存在していたので、陽極酸化はほとんど進行しない。（図6（B））

【0156】次に、マスク材を除去して、ゲイト電極上面を露出させ、3%酒石酸のエチレングリコール溶液（アンモニアで中性にpH調整したもの）中に基板を浸漬し、これに電流を流して、1～5V/分、例えば4V/分で電圧を100Vまで上昇させて、陽極酸化を行なう。この際には、ゲイト電極上面のみならず、ゲイト電極側面も陽極酸化されて、緻密な無孔質陽極酸化物58が厚さ1000Å形成される。この陽極酸化物の耐圧は50V以上である。（図6（C））

【0157】次に、ドライエッチング法によって、酸化珪素膜54をエッチングする。このエッチングにおいては、陽極酸化物37および38はエッチングされず、酸化珪素膜のみがエッチングされる。また、陽極酸化物の下の酸化珪素膜はエッチングされずにゲイト絶縁膜59として残る。（図6（D））

【0158】次に、磷酸、硝酸、酢酸、硝酸の混酸を用いて多孔質陽極酸化物57をエッチングし、無孔質陽極酸化物58を露出させる。そして、プラズマドーピング法によって、シリコン領域53にゲイト電極35および側面の多孔質陽極酸化物37をマスクとして不純物（燐）を注入する。ドーピングガスとして、フォスフィン（ PH_3 ）を用い、加速電圧を5～30kV、例えば10kVとする。ドーピング量は $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とする。

【0159】このドーピング工程においては、ゲイト絶縁膜59で被覆されていない領域60には高濃度の燐が注入されるが、ゲイト絶縁膜59で表面の覆われた領域61においては、ゲイト絶縁膜が障害となって、ドーピ

ング量は少なく、本実施例では、領域60の0.1~5%の不純物しか注入されない。この結果、N型の高濃度不純物領域60および低濃度不純物領域61が形成される。(図6(E))

【0160】その後、上面からレーザー光を照射して、レーザーアニールをおこない、ドーピングされた不純物を活性化する。続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜62を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。そして、画素電極となるITO電極64を形成する。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTのソース領域、ドレイン領域の電極・配線63を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気350℃、30分のアニールをおこなった。以上の工程によって薄膜トランジスタが完成する。(図6(F))

【0161】本実施例では、いわゆる低濃度ドレイン(LDD)構造と同じ構造を得ることができる。LDD構造はホットキャリアによる劣化を抑制するうえで有効であることが示されているが、本実施例で作製したTFTでも同じ効果が得られる。しかしながら、公知のLDDを得るプロセスと比較すると、本実施例では1回のドーピング工程によって、LDDが得られることに特徴がある。また、本実施例では多孔質陽極酸化物57によって画定されたゲイト絶縁膜59を利用することによって高濃度不純物領域60が画定されていることに特徴がある。すなわち、最終的には多孔質陽極酸化物57によって、間接的に不純物領域が画定されるのである。そして、本実施例で明らかのように、LDD領域の幅xは、実質的に多孔質陽極酸化物の幅によって決定される。

【0162】本実施例の作製方法を用いて、より高度な集積化を実行することができる。そして、その際には、TFTの必要とされる特性に応じてオフセット領域あるいはLDD領域の幅xを変化させるとより都合がよい。特に、本実施例の構成を採用した場合、OFF電流の低減を実現することができるので、画素電極における電荷保持を目的としたTFTには最適なものとなる。

【0163】〔実施例7〕図7には、1枚のガラス基板上にディスプレイから、CPU、メモリーまで搭載した集積回路を用いた電気光学システムのブロック図を示す。ここで、入力ポートとは、外部から入力された信号を読み取り、画像用信号に変換し、補正メモリーは、アクティブマトリクスパネルの特性に合わせて入力信号等を補正するためのパネルに固有のメモリーである。特に、この補正メモリーは、各画素固有の情報を不揮発性メモリーとして融蔵、個別に補正するためのものである。すなわち、電気光学装置の画素に点欠陥のある場合には、その点の周囲の画素にそれに合わせて補正した信号を送り、点欠陥をカバーし、欠陥を目立たなくする。または、画素が周囲の画素に比べて暗い場合には、その画素により大きな信号を送って、周囲の画素と同じ明るさ

となるようにするものである。

【0164】CPUとメモリーは通常のコンピュータのものと同様で、特にメモリーは各画素に対応した画像メモリーをRAMとして持っている。また、画像情報に応じて、基板を裏面から照射するバックライトを変化させることもできる。

【0165】そして、これらの回路のそれぞれに適したオフセット領域あるいはLDD領域の幅を得るために、3~10系統の配線を形成し、個々に陽極酸化条件を変えられるようにすればよい。典型的には、アクティブマトリクス回路においては、チャネル長が10μmで、LDD領域の幅は0.4~1μm、例えば、0.6μm。ドライバーにおいては、Nチャネル型TFTで、チャネル長8μm、チャネル幅200μmとし、LDD領域の幅は0.2~0.3μm、例えば、0.25μm。同じくPチャネル型TFTにおいては、チャネル長5μm、チャネル幅500μmとし、LDD領域の幅は0~0.2μm、例えば、0.1μm。デコーダーにおいては、Nチャネル型TFTで、チャネル長8μm、チャネル幅10μmとし、LDD領域の幅は0.3~0.4μm、例えば、0.35μm。同じくPチャネル型TFTにおいては、チャネル長5μm、チャネル幅10μmとし、LDD領域の幅は0~0.2μm、例えば、0.1μmとすればよい。さらに、図7における、CPU、入力ポート、補正メモリー、メモリーのNTFT、PTFTは高周波動作、低消費電力用のデコーダーと同様にLDD領域の幅を最適化すればよい。かくして、電気光学装置74を絶縁表面を有する同一基板上に形成することができた。

【0166】本発明においては、高抵抗領域の幅を2~4種類、またはそれ以上に用途によって可変することを特徴としている。また、この領域はチャネル形成領域と全く同じ材料、同じ導電型であるという必要はない。すなわち、NTFTでは、微量にN型不純物を、また、PTFTでは微量にP型不純物を添加し、また、選択的に炭素、酸素、窒素等を添加して高抵抗領域を形成することもホットキャリアによる劣化と信頼性、周波数特性、オフ電流とのトレードオフを解消する上で有効である。

【0167】また、画素電極に設けられたTFTを駆動するドライバー回路のTFTとしては、図3~図5に示したTFTを用いることが望ましい。

【0168】〔実施例8〕本実施例は、概略以下の作製工程によって形成されることを特徴とする。

(1) 非晶質珪素膜をニッケル元素を用いた加熱処理により結晶化させる。

(2) レーザー光の照射を行うことにより(1)の工程において結晶化された珪素膜の結晶性を助長させる。

(3) ゲイト電極を形成し、このゲイト電極をマスクとして、不純物イオン注入を行い、ソース/ドレイン領域を形成する。

(4) 加熱処理を行い、ソース／ドレイン領域の再結晶化と注入された不純物の活性化を行う。

以上のように、本実施例においては、加熱処理－レーザー照射－加熱処理を行うことを特徴とする。ここで、第1の加熱処理は非晶質珪素膜の結晶化の為であり、レーザー照射は非晶質珪素膜の結晶化を助長させるためのものであり、第2の加熱処理はソース／ドレイン領域の再結晶化と該領域に注入された不純物の活性化、さらにチャネル形成領域中における欠陥の除去を行うものである。

【0169】以下に図9に示す薄膜トランジスタの作製工程を示す。まずガラス基板901上に下地の酸化珪素膜902を2000Åの厚さにスパッタ法によって形成する。次に非晶質珪素膜をプラズマCVD法または減圧熱CVD法によって1000Åの厚さに形成する。そして、ニッケル酢酸塩を用いて非晶質珪素膜の表面にニッケル元素を導入する。そして加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜を結晶化させ、結晶性珪素膜903を得る。ここでは、550度、4時間の加熱処理を行うことにより結晶性珪素膜を得る。

【0170】上記加熱処理の終了後、XeClエキシマレーザー（波長308nm）、XeFエキシマレーザーを300mJ/cm²の照射強度で照射し、結晶性珪素膜903の結晶性を助長させる。（図9（A））

【0171】次に結晶性珪素膜903に対してパターンニングを施すことにより、薄膜トランジスタの活性層を形成する。そしてゲート絶縁膜となる酸化珪素膜を1000Åの厚さにプラズマCVD法で形成する。ゲート絶縁膜の形成後、アルミニウムを主成分とする膜を5000Åの厚さに形成し、パターンニングを施すことにより、ゲート電極905を形成する。そして、ゲート電極905を陽極として電解溶液中において陽極酸化を行うことによって、ゲート電極905の周囲に酸化物層906を形成する。ここではこの酸化物層905の厚さは2000Åとする。

【0172】次にゲート電極905とゲート電極905周囲の酸化物層906をマスクとして不純物イオンの注入を行い、自己整合的にソース領域907とドレイン領域911、チャネル形成領域909、オフセットゲート領域908、910を形成する。ここではNチャネル型の薄膜トランジスタを得るために不純物イオンとしてリンのイオンを用いる。なおこの際、ソース／ドレイン領域はイオンの衝撃によって非晶質化される。（図9（B））

【0173】次に（C）に示す工程において、500度、2時間の加熱処理を施すことにより、ソース領域907とドレイン領域911の再結晶化と注入されたリンイオンの活性化とを行う。この工程においては、結晶性を有しているオフセットゲート領域908と非晶質化しているソース領域907との界面から矢印912で示す

ような結晶成長が進行する。この結晶成長は、オフセットゲート領域908を核として進行する。また同様に結晶性を有しているオフセットゲート領域910と非晶質化しているドレイン領域911との界面から矢印912で示すような結晶成長が進行する。この結晶成長は、ソース／ドレイン領域に注入されているリンイオンの作用により、500度またはそれ以下の温度において容易に進行する。また、オフセットゲート領域から連続した結晶構造を得ることができるので、格子不整合に起因する欠陥の集中を防ぐことができる。

【0174】この（C）の工程で行われる加熱処理工程は、300度以上の温度で行えばよい。本実施例のような場合は、ゲート電極にアルミニウムを用いており、またガラス基板の耐熱性の問題もあるので、300～600度の温度において行えばよい。

【0175】またこの（C）で示す加熱処理工程において、加熱処理工程の前または後にレーザー光または強光の照射によるアニールを組み合わせることは有効である。

【0176】次に層間絶縁膜を6000Åの厚さにプラズマCVD法で形成し、さらにソース電極914とドレイン電極915を形成する。そして350度の水素雰囲気中において加熱処理を施すことにより、水素化を行い（D）に示す薄膜トランジスタを完成させる。

【0177】本実施例においては、オフセットゲート領域908と910を形成する構成を示したが、オフセットゲート領域を形成しない場合には、（C）の加熱工程において、結晶性を有しているチャネル形成領域からソース／ドレイン領域へと結晶化が進行することになる。

【0178】

【効果】触媒元素を導入して低温で短時間で結晶化させ、さらにレーザー光または強光を照射し、さらに加熱処理を加えた結晶性珪素膜を用いて、半導体装置を作製することで、生産性が高く、特性のよいデバイスを得ることができる。特にNiに代表される侵入型の触媒元素を用いることで、

（1）特定の領域に結晶粒界が存在しない様な結晶性を有した結晶性珪素膜を得ることができる。そして、この結晶性珪素膜を用いることで例えばアクティブマトリクス型の液晶表示装置に利用されるような多数の特性の揃った薄膜トランジスタを同一平面内に形成することができる。

（2）結晶の成長方向を制御した結晶性珪素膜を得ることができ、必要とする特性を有する薄膜トランジスタを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の工程を示す

【図2】 実施例の工程を示す。

【図3】 実施例の作製工程を示す。

【図4】 実施例の作製工程を示す。

【図5】 実施例の作製工程を示す。

【図6】 実施例の作製工程を示す。

【図 7】 実施例の構成を示す。

【図8】 ESR測定の結果を示す。

【図9】 実施例の作製工程を示す。

【符号の説明】

1 1 ガラス基板

12 . . . 非晶質珪素膜

13 · · · · 酸化珪素膜

14・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜

15・・・ズビナー

21・・・マスク用酸化珪素膜

20 · · · · 酸化珪素膜

11 ガラス基板

104 · · · 活性層

105 · · · 酸化珪素膜

106・・・ゲイト電極

109 · · · 酸化物層

108・・・ソース／ドレイン領域

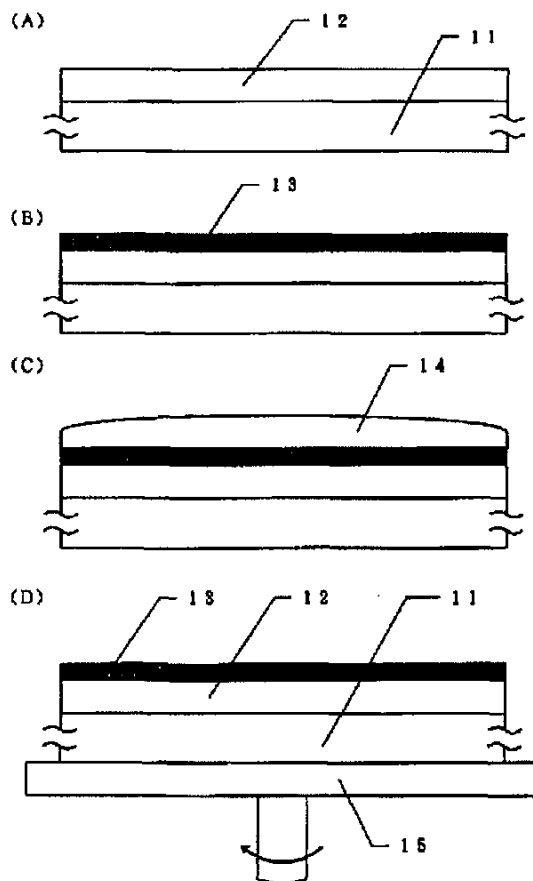
109・・・ドレイン/ソース領域

110. . . 層間絶縁膜 (酸化珪素膜)

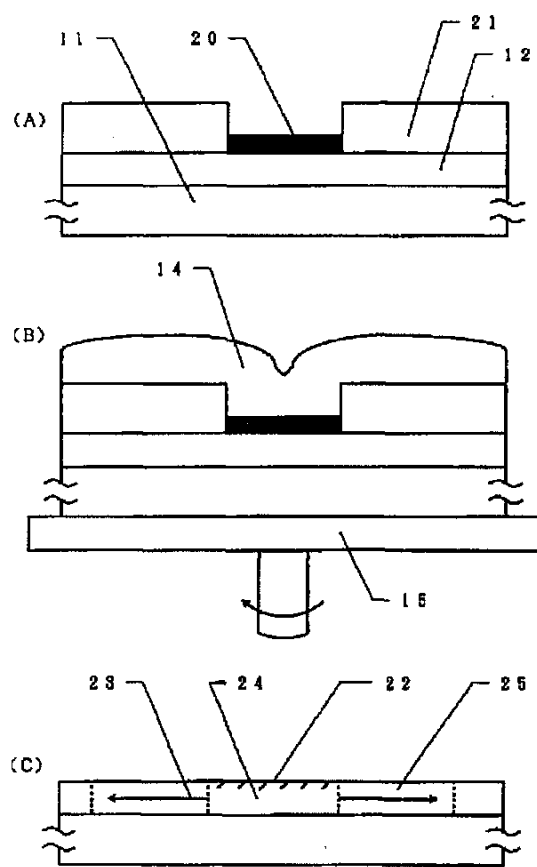
10 1 1 2 . . . 電極

113 . . . 電極

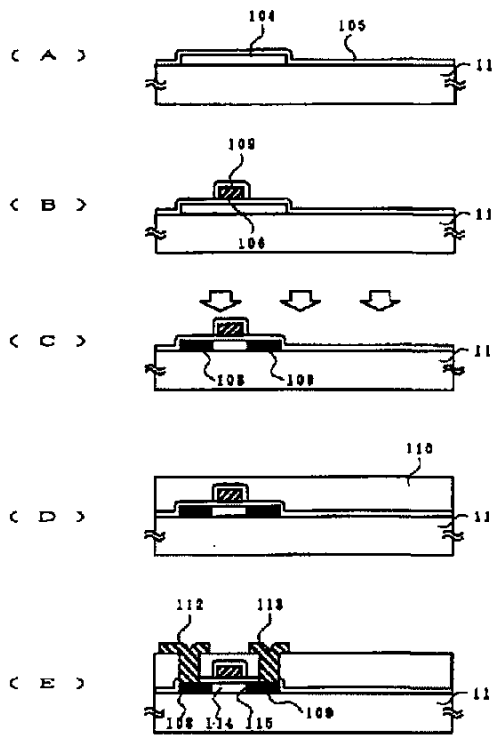
【图 1】



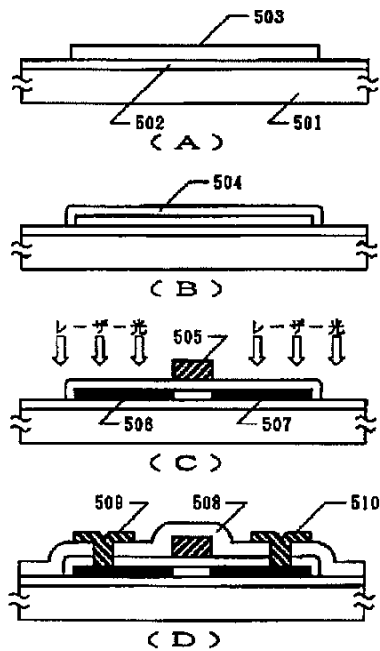
【图 2】



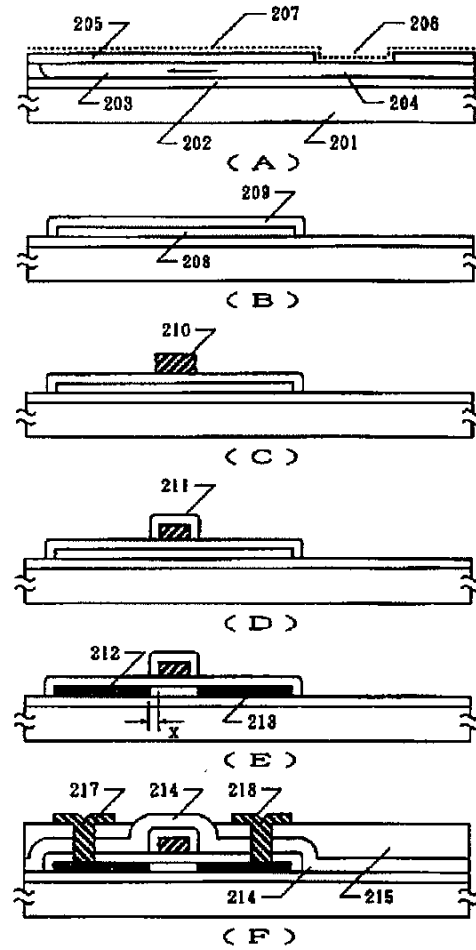
【図 3】



【図 5】



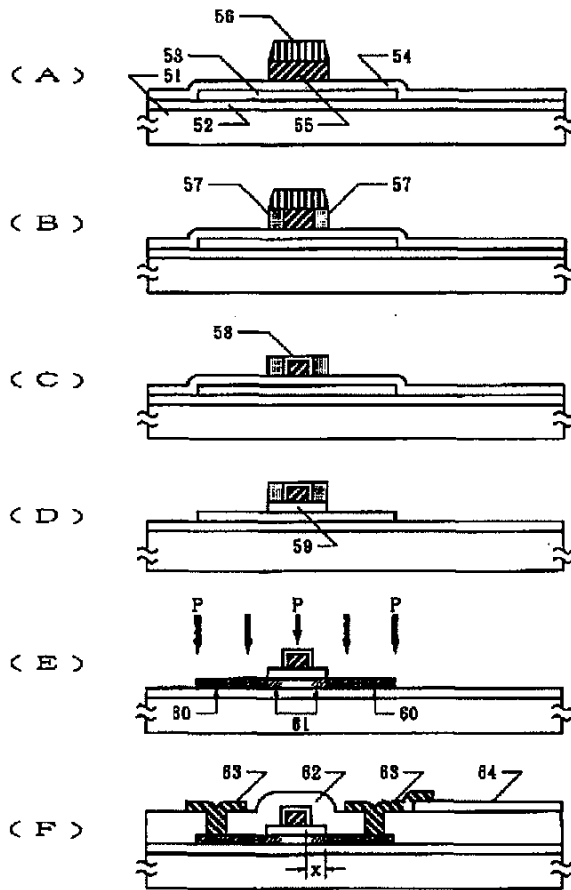
【図 4】



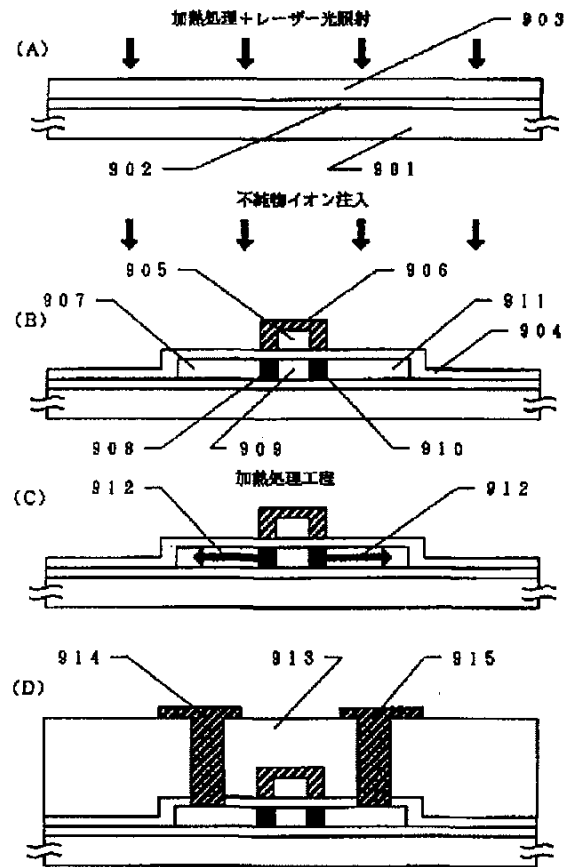
【図 8】

No	試料作製条件	スピンド密度 (spins/cm ²)	g 値
1	560°C. 4h	8.22×10^{18}	2.0055
2	550°C. 4h	7.72×10^{18}	2.0055
3	(550°C. 4h) + LC	8.21×10^{18}	2.0057
4	(550°C. 4h) + LC + (550°C. 4h)	7.65×10^{18}	2.0051
5	600°C. 24h	1.06×10^{19}	2.0052
6	600°C. 24h (N1 無し)	8.08×10^{18}	2.0049

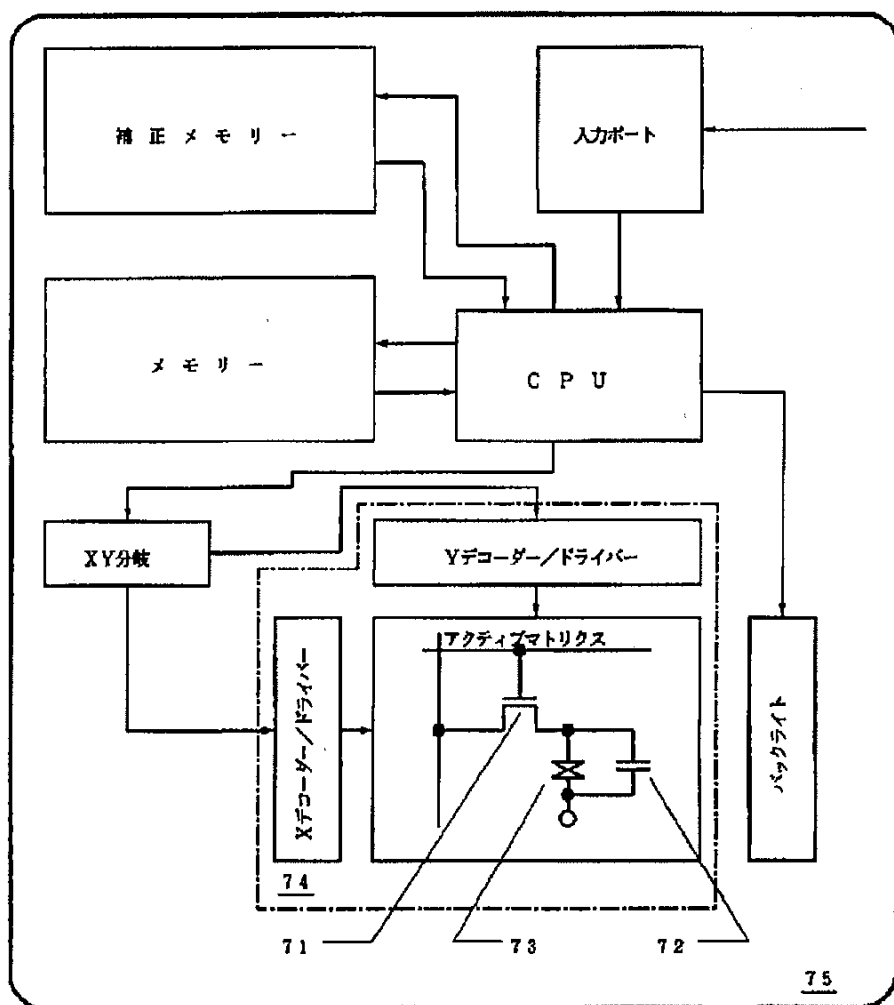
【図6】



【図9】



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

H 0 1 L 29/786

21/336

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所